

Request Form for TranslationU. S. Serial No. : 09/492173

PTO-2002-3607

Requester's Name: Marc PattersonPhone No. : (703) 305-3511

Fax No. : _____

Office Location: Crystal Plaza 3, Rm 11B31Art Unit/Org. : 1772Group Director: Harold PyonIs this for Board of Patent Appeals? noDate of Request: 6/15/02 7/1/02Date Needed By: 6/17/02 7/15/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Equivalent
Searching

Foreign Patents

Phone: 308-0881
 Fax: 308-0989
 Location: Crystal Plaza 3/4
 Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:**Document Identification (Select One):**

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. ☒ Patent Document No. 2000-301609
 Language Japanese
 Country Code JP
 Publication Date 10/31/2000
 No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. ☐ Article Author _____
 Language _____
 Country _____

3. ☐ Other Type of Document _____
 Country _____
 Language _____

Document Delivery (Select Preference):

_____ Delivery to nearest EIC/Office Date: 7-15-02 (STIC Only)

_____ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY**Copy/Search**Processor: MLDate assigned: 7-1Date filled: 7-1Equivalent found: _____ (Yes/No) (Yes)

Doc. No.: _____

Country: _____

Remarks: _____

TranslationDate logged in: 7-1-02

PTO estimated words: _____

Number of pages: 37

In-House Translation Available: _____

In-House: _____ Contractor: _____

Translator: _____ Name: NWAssigned: _____ Priority: 1Returned: _____ Sent: 7-7-02Returned: 7-12-02

To assist us in providing the
 most cost effective service,
 please answer these questions:

Will you accept an English
 Language Equivalent?

Yes (Yes/No)

Will you accept an English
 abstract?

Yes (Yes/No)

Would you like a consultation
 with a translator to review the
 document prior to having a
 complete written translation?

Yes (Yes/No)

Check here if Machine

Translation is not acceptable:

(It is the default for Japanese Patents,
 '93 and onwards with avg 5 day
 turnaround after receipt) (Yes/No)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

13

THIS PAGE BLANK (USPTO)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19) 【発行国】
日本国特許庁 (J P)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]
Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number
(A)

(11) 【公開番号】
特開 2 0 0 0 - 3 0 1 6 0 9
(P 2 0 0 0 - 3 0 1 6 0 9
A)

(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]
Unexamined Japanese Patent 2000-301609
(P2000-301609A)

(43) 【公開日】
平成 1 2 年 1 0 月 3 1 日 (2 0
0 0 . 1 0 . 3 1)

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]
October 31st, Heisei 12 (2000.10.31)

(54) 【発明の名称】
熱収縮性ポリエステル系フィル
ム

(54)[TITLE]
A heat-shrink polyester type film

(51) 【国際特許分類第 7 版】
B29C 61/06
C08J 5/18 CFD
// G09F 3/04
B29K 67:00
105:02
B29L 7:00
C08L 67:02

(51)[IPC]
B29C61/06
C08J 5/18 CFD
//G09F 3/04
B29K67:00
105:02
B29L 7:00
C08L67:02

【 F I 】
B29C 61/06
C08J 5/18 CFD
G09F 3/04 C

[FI]
B29C61/06
C08J 5/18 CFD
G09F 3/04 C

【審査請求】 有

[EXAMINATIONREQUEST] Requested

【請求項の数】 5

[NUMBEROFCLAIMS] Five

【出願形態】 O L

[Application form] OL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【全頁数】 10

[NUMBEROFPAGES] Ten

(21) 【出願番号】

特願平 11-117340

(21)[APPLICATIONNUMBER]

Japanese-Patent-Application-No. 11-117340

(22) 【出願日】

平成 11 年 4 月 23 日 (1999.4.23)

(22)[DATEOFFILING]

April 23rd, Heisei 11 (1999.4.23)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

000003160

[IDCODE]

000003160

【氏名又は名称】

東洋紡績株式会社

Toyobo Co., Ltd.

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目
2 番 8 号

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 橋本 正敏

Masatoshi Hashimoto

【住所又は居所】

愛知県犬山市大字木津字前畑 3
4 4 番地 東洋紡績株式会社犬
山工場内

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 多保田 規

Tadashi Tahota

【住所又は居所】

愛知県犬山市大字木津字前畑 3
4 4 番地 東洋紡績株式会社犬
山工場内

[ADDRESS]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【氏名】 御子 勉

Tsutomu Miko

【住所又は居所】

[ADDRESS]

愛知県犬山市大字木津字前畑 3
4 4 番地 東洋紡績株式会社犬
山工場内

(74) 【代理人】

(74)[PATENTAGENT]

【識別番号】

[IDCODE]

1 0 0 0 7 8 2 8 2

100078282

【弁理士】

[PATENTATTORNEY]

【氏名又は名称】 山本 秀策

Shusaku Yamamoto

【テーマコード (参考)】

[Theme code (reference)]

4F071
4F2104F071
4F210

【F ターム (参考)】

[F term (reference)]

4F071 AA44 AA45 AA46 AA47
AA75 AA80 AB18 AB21 AB26
AB30 AC10 AE11 AF18 AF61Y
AH04 AH06 BB06 BB08 BB09
BC01 BC12
4F210 AA24 AE01 AG01 RA03
RC02 RG02 RG05 RG26 RG35

4F071AA44AA45AA46AA47AA75AA80AB18A
B21AB26AB30AC10AE11AF18AF61YAH04AH
06BB06BB08BB09BC01BC12
4F210AA24AE01AG01RA03RC02RG02RG05
RG26RG35

(57) 【要約】

(57)[SUMMARY]

【課題】

[SUBJECT]

キャップシール用ラベル用に使
用する場合、収縮による接着部
(背貼り部) の保持率が高く、
収縮によるシワ、収縮斑、歪み、
飛び上りの発生が極めて少ない
熱収縮性ポリエステル系フィル
ムを提供すること。

When using the labels for cap seals, the
retention of the jointing (back sticking part) by
shrinkage is high. Occurrence of the wrinkles by
shrinkage, shrinkage spots, a distortion, and a
jump is very few. Provide a heat-shrink
polyester type film.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【解決手段】

ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 70℃・処理時間 5 秒で 10～40% であり、95℃・5 秒で 50% 以上であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5 秒で 10% 以下であり、かつプレフォーム仕上がり不良率が 1% 以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が 95% 以上である熱収縮性ポリエステルフィルム。

[SOLUTION]

Warm-water shrinkage percentage of a polyester type film is 10-40% in process temperature 70 degrees-Celsius and processing-time 5 seconds in the main shrinkages direction.

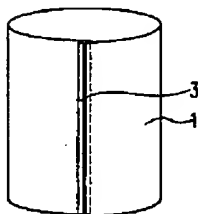
It is 50 % or more in 95 degrees-Celsius and 5 seconds.

In the main shrinkages direction and an orthogonal direction, it is a 10% or less in 95 degrees-Celsius and 5 seconds.

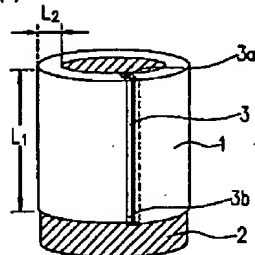
And preform finishing fraction defective is a 1% or less.

And the retention of the jointing after a shrinkage of the label which has the jointing formed from this film is 95 % or more. A heat-shrink polyester type film.

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項 1】

[CLAIM 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、該ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 70℃・処理時間 5 秒で 10～40% であり、95℃・5 秒で 50% 以上であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5 秒で 10% 以下であり、かつプレフォーム仕上がり不良率が 1% 以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が 95% 以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 2】

前記ラベルが、矩形状フィルムの両端部どうしを接着して円筒状に形成されている請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】

前記接着部が、矩形状フィルムから形成された円筒状のラベルの接着部であって、該矩形状フィルムの両端部どうしを重ねあわせて接着して形成されている請求項 1 又は 2 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 4】

キャップシール用熱収縮性ポリエステル系フィルムである請求項 1～3 のいずれかの項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかの項に

A heat-shrink polyester type film, which is a heat-shrink polyester type film, comprised such that warm-water shrinkage percentage of this polyester type film is 10-40% in process temperature 70 degrees-Celsius and processing-time 5 seconds in the main shrinkages direction.

It is 50 % or more in 95 degrees-Celsius and 5 seconds.

In the main shrinkages direction and an orthogonal direction, it is a 10% or less in 95 degrees-Celsius and 5 seconds.

And preform finishing fraction defective is a 1% or less.

And the retention of the jointing after a shrinkage of the label which has the jointing formed from this film is 95 % or more.

[CLAIM 2]

The above-mentioned label adheres the both ends of a rectangle-shaped film, and is formed in the cylindrical shape. The heat-shrink polyester type film of Claim 1.

[CLAIM 3]

The above-mentioned jointing is a jointing of the label of the cylindrical shape formed from the rectangle-shaped film, comprised such that it adheres by piling up the both ends of this rectangle-shaped film, and making it suit, and it forms. The heat-shrink polyester type film of a Claim 1 or 2.

[CLAIM 4]

It is a heat-shrink polyester type film for cap seals. A heat-shrink polyester type film described in one clause of Claims 1-3.

[CLAIM 5]

The label for cap seals formed in one clause of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムから形成されるキャップシール用ラベル。

Claims 1-4 from the heat-shrink polyester type film of a description.

【発明の詳細な説明】**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****【 0 0 0 1 】****[0001]****【発明の属する技術分野】**

本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは、ボトル容器（例えば牛乳ビン）などのキャップシール用ラベル用であって、収縮によるラベルの接着部（背貼り部）の保持率が高く、かつ収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上りの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムに関するものである。

[TECHNICAL FIELD]

This invention relates to a heat-shrink polyester type film. Specifically, they are for labels for cap seals such as a bottle container (for example, cow's-milk bottle), comprised such that the retention of the jointing (back sticking part) of the label by shrinkage is high. And occurrence of the wrinkles by shrinkage, shrinkage spots, a distortion, and a jump is very few. It is related with a heat-shrink polyester type film.

【 0 0 0 2 】**[0002]****【従来の技術】**

近年、飲料類、食料品等のボトル等の容器類について、その栓または蓋にキャップシールと称するものが施されている。キャップシールを施す目的は、装飾性を付与するためだけでなく、毒物等の混入防止のためである。キャップシール用ラベル用には、通常のラベル用と同様に、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなる熱収縮性フィルムが主として用いられていたが、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリスチレンについては、印刷が困難で

[PRIOR ART]

In recent years, herein designated thing is given to the stopper or lid as the cap seal about containers, such as bottles, such as beverages and food.

The objective which gives a cap seal is for mixing prevention, such as a poisonous substance, in order to provide decoration property.

The heat-shrink film which consists of a polyvinyl chloride, a polystyrene, etc. was mainly used for the labels for cap seals like for usual labels.

However, about a polyvinyl chloride, the chlorine type gas evolution at the time of destroying by fire to a disposal time in recent years is a problem.

There is a problem of the etc. with difficult printing about a polystyrene.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ある等の問題がある。さらに、PETボトルの回収リサイクルにあたっては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等のPET以外の樹脂のラベルは分別する必要がある。このため、これらの問題の無いポリエステル系の熱収縮性フィルムのカップシール用ラベル用への適用が望まれる。

【0003】

カップシールには、所定の寸法の熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これをさらに切断して作成したラベルを使用する。

【0004】

カップシールは、上記のチューブ状体を切断したラベルを直接、容器にかぶせて収縮させる方法と、まず、金属製の型にかぶせて収縮させ、プレフォームを成形し、このプレフォームを容器にかぶせてさらに収縮させる方法の2種類が一般的である。いずれの方法の場合も、ラベルを熱収縮した時に、ラベルの接着部（背貼り部）がはがれることは望ましくなく、接着部のはがれが生じると生産性が非常に低下する。

【0005】

また、ラベルを熱収縮した時のラベルの形状に関する特性が重要である。すなわち、ラベルの収縮不足や、シワ、収縮斑、歪み、および飛び上りの発生は望ましくない。特に食料品用容器の場合、水分を嫌う場合が多い

Furthermore, to a recycling of PET bottle, the label of resins except for PETs, such as a polyvinyl chloride and a polystyrene, needs to be classified.

Therefore, the application for the labels for cap seals of the heat-shrink film of the polyester type without these problems are desired.

[0003]

To it, in a cap seal, the heat-shrink film of the predetermined dimension is rounded off cylindrically, edge parts are adhered, and the tube-like body is prepared to it. The label which cut this further and prepared it is used.

[0004]

As the cap seal, two methods of the method of putting directly the label which cut the tube-like body of the above on a container, and making it shrinking, and the method which put on a metal mould and it is made to shrink first, and a preform is formed, and this preform is put on a container, and is made to shrink further are generally used.

When heat-shrinking a label also in the case of an any method, it is not preferable that the jointing (back sticking part) of a label peels. When debonding of a jointing is generated, productivity will reduce very.

[0005]

Moreover, the characteristics about the form of the label when heat-shrinking a label are important.

That is, occurrence of the shrinkage lack of a label, wrinkles and shrinkage spots, a distortion, and a jump is not preferable.

In the case of the container for food, water content is hated in many cases in particular.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ことから、熱収縮は、熱風による場合が一般的であり、スチームによる場合より、熱効率が悪く、このため、収縮不足、シワ、収縮斑、歪みの発生が起こり易い。

【0006】

また、キャップシール用ラベルでは、印刷を施さずに使用する場合が多いため、熱収縮性フィルムの透明性も要求される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、その目的とするところは、ボトル容器などのキャップシール用ラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、収縮による接着部（背貼り部）の保持率が高く、収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上りの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10～40%であり、95℃・5秒で50%以上であり、主収縮方向と直交する方向において、9

The case of heat shrink where it is based on a hot air is common.

A thermal efficiency is worse than the case where it is based on steam. Therefore, occurrence of shrinkage shortage, wrinkles, shrinkage spots, and a distortion tends to occur.

[0006]

Moreover, with the label for cap seals, since it uses in many cases, without printing, transparency of a heat-shrink film is also required.

[0007]

[PROBLEM ADDRESSED]

This invention solves an above problem.

The place made into the objective is a heat-shrink polyester type film for the labels for cap seals, such as a bottle container, comprised such that the retention of the jointing (back sticking part) by shrinkage is high. Occurrence of the wrinkles by shrinkage, shrinkage spots, a distortion, and a jump is very few. It is in providing a heat-shrink polyester type film.

[0008]

[SOLUTION OF THE INVENTION]

With the heat-shrink polyester type film of this invention, warm-water shrinkage percentage of a polyester type film is 10-40% in process temperature 70 degrees-Celsius and processing-time 5 seconds in the main shrinkages direction.

It is 50 % or more in 95 degrees-Celsius and 5 seconds.

In the main shrinkages direction and an orthogonal direction, it is a 10% or less in 95

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5℃・5秒で10%以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が95%以上であり、かつプレフォーム仕上がり不良率が1%以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が95%以上であることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を具体的に説明する。

【0010】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分とするポリエステルと、ポリエステル系エラストマーとを含有するポリエステル組成物から好ましく作製される。該ポリエステル組成物は、ポリエステルの50～99.9重量%含有し得、ポリエステル系エラストマーを0.1～50重量%含有し得る。

【0011】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記ポリエステル組成物から得られる未延伸フィルムを、ポリエステルの $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、ポリエステルの $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度で、横方向（押し出し方向に対して直交する方向）に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上

degrees-Celsius and 5 seconds.

And the retention of the jointing after a shrinkage of the label which has the jointing formed from this film is 95 % or more.

And preform finishing fraction defective is a 1% or less.

And it is characterized by the retention of the jointing after a shrinkage of the label which has the jointing formed from this film being 95 % or more. The above objective is achieved by the thing.

[0009]

[Embodiment]

This Embodiment is specifically explained below.

[0010]

The heat-shrink polyester type film of this invention is preferably produced from the polyester composition containing polyester which make a dicarboxylic-acid component and a diol component a component, and a polyester type elastomer.

This polyester composition may contain polyester 50-99.9weight%.

A polyester type elastomer may be contained 0.1-50weight%.

[0011]

Moreover, the heat-shrink polyester type film of this invention can be formed as follows. The unstretched film obtained from an above polyester composition is drawn 3.0 or more times, preferably 3.5 or more times in a horizontal direction (with respect to the extrusion direction orthogonal direction) at the temperature of less than $T_g + 15^\circ\text{C}$ of polyester more than $T_g - 5^\circ\text{C}$ of polyester.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

延伸して作製され得る。

(ポリエステル) 該ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。

【0012】

脂肪族ジカルボン酸 (例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等) を含有する場合、その含有率は3モル%未満 (使用する全ジカルボン酸成分に対して、以下同じ) であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を3モル%以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム腰が不十分である。

【0013】

また、3価以上の多価カルボン酸 (例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等) は含有しないことが好ましい。好ましくは3モル%以下である。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な収縮率を達成しにくくなる。

【0014】

本発明で使用するポリエステルを構成するジオール成分としては、エチレングリコール、プロ

(Polyester) As the dicarboxylic-acid component which comprises this polyester, aromatic dicarboxylic acids, such as a terephthalic acid, an isophthalic acid, a naphthalene dicarboxylic acid, and an ortho phthalic acid, adipic acid, aliphatic dicarboxylic acids, such as azelaic acid, a sebacic acid, and a decane dicarboxylic acid, and an alicyclic dicarboxylic acid etc. are mentioned.

【0012】

When it contains aliphatic dicarboxylic acids (for example, adipic acid, a sebacic acid, decane dicarboxylic acid, etc.), as for the rate of content, it is preferable that it is less than (with respect to the dicarboxylic-acid components of total to use the following is same) 3 mol%.

The heat-shrink polyester type film of the film body at the time of a high-speed mounting which used and obtained polyester containing 3 mol% or more of these aliphatic dicarboxylic acids is inadequate.

【0013】

Moreover, as for the multivalent carboxylic acids (for example, trimellitic acid, pyromellitic acids, these anhydrides, etc.) of a trivalent or more, not containing is preferable.

Preferably, it is 3 mol% or less.

It is hard forming to achieve necessary shrinkage percentage with the heat-shrink polyester type film which used and obtained polyester containing these multivalent carboxylic acids.

【0014】

As a diol component which comprises polyester used by this invention, aliphatic diols, such as an ethylene glycol, propanediol, butanediol, neopentyl glycol, and hexanediol; alicyclic diols,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

パンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール；1，4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等が挙げられる。

【0015】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いるポリエステルは、炭素数3～6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点（ T_g ）を60～75℃に調整したポリエステルが好ましい。

【0016】

また、収縮仕上り性が特に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとするためには、ネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることが好ましい。好ましくは15～25モル％である（使用する全ジオール成分に対して、以下同じ）。

【0017】

炭素数8個以上のジオール（例えばオクタンジオール等）、又は3価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有しないことが好ましい。好ましくは3モル％以下である。これらのジオール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエ

such as 1,4- cyclohexane dimethanol, an aromatic diol, etc. are mentioned.

[0015]

As polyester used for the heat-shrink polyester type film of this invention, 1 or more kinds are made to contain among the diols (for example, propanediol, butanediol, neopentyl glycol, hexanediol, etc.) which have 3-6 carbon numbers.

The glass transition point (T_g) was adjusted to 60-75 degrees-Celsius. This polyester is preferable.

[0016]

Moreover, in order to make as the heat-shrink polyester type film excellent in particular shrinkage completion property, it is preferable to use neopentyl glycol as 1 kind of a diol component.

Preferably, it is 15-25 mol%. (It is a hereafter same with respect to the diol components of total to use).

[0017]

It is preferable not to contain the diols (for example, octane diol etc.) of eight or more carbon numbers, or the polyalcohols (for example, a trimethylol propane, a trimethylol ethane, glycerol, diglycerine, etc.) of trivalent or more.

Preferably, it is 3 mol% or less.

It is hard forming to achieve necessary shrinkage percentage with these diols or the heat-shrink polyester type film which used and obtained polyester containing a polyalcohol.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ステル系フィルムでは、必要な収縮率を達成しにくくなる。

【0018】

該ポリエステルは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールはできるだけ含有しないことが好ましい。特にジエチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルでは、ジエチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。

【0019】

なお、上記酸成分、ジオール成分の含有率は、2種以上のポリエステルを混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率である。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはかわらない。

【0020】

上記ポリエステルは、いずれも従来の方法により重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。

【0021】

(ポリエステル系エラストマー) 本発明において使用される

[0018]

As for this polyester, it is preferable not to contain diethylene glycol, a triethyleneglycol, and polyethyleneglycol as much as possible.

In particular diethylene glycol ease to exist for the supplement formation component at the time of polyester polymerization.

However, it is preferable that the rate of content of diethylene glycol is less than 4 mol% with polyester used by this invention.

[0019]

In addition, the rate of content of an above acid component and a diol component is rate of content with respect to the acid component of whole polyester, and a diol component, when mixing and using 2 or more kinds of polyester.

It is not concerned with whether the ester interchange is made after mixing.

[0020]

Each above polyester is polymerized by the conventional method, and may be produced.

For example, polyester is obtained using the direct esterification method which carries out the direct reaction of a dicarboxylic acid and the diol, the ester-interchange method to which make dicarboxylic-acid dimethyl ester and a diol react.

Polymerization may be performed by the any method of a batch type and a continuous system.

[0021]

(Polyester type elastomer) the polyester type elastomer used in this invention (polyester type block copolymer) is the polyester type block

THIS PAGE BLANK (11-11-11)

ポリエステル系エラストマー（ポリエステル系ブロック共重合体）とは、高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）と分子量400以上の低融点軟重合体セグメント（ソフトセグメント）からなるポリエステル系ブロック共重合体であり、かつこれらのセグメントが、高融点結晶性ポリエステルセグメントは、その構成成分だけで高重合体を形成した場合の融点が200℃以上であり、低融点軟重合体セグメントは、その構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が80℃以下であるような共重合体をいう。

【0022】

高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）は、その構成成分だけで繊維形成性高重合体としたときに融点が200℃以上のものである。

【0023】

高融点結晶性ポリエステルセグメントは、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の残基と、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、p-キシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族、芳香族、

copolymer which consists of a high melting point crystalline polyester segment (hard segment) and a low-melting-point soft polymer segment (soft segment) with molecular weight of 400 or more.

And as for these segments, a melting point when a crystalline polyester segment forms a high polymer only by the component is 200 degrees-Celsius or more high melting point.

A low-melting-point soft polymer segment says the copolymer whose melting point or softening point at the time of measuring only by the component is less than 80 degrees-Celsius.

[0022]

When making a high melting point crystalline polyester segment (hard segment) as a fiber-forming property high polymer only by the component, a melting point is 200 degrees-Celsius or more.

[0023]

A crystalline polyester segment with high melting point can show for example, polyester which consists of the residue of aromatic dicarboxylic acids, such as a terephthalic acid, an isophthalic acid, a 1,5-naphthalene dicarboxylic acid, and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and the residue of aliphatic, aromatic or alicyclic diols, such as an ethylene glycol and a propylene glycol, a tetramethylene glycol, a pentamethylene glycol, 2,2-dimethyl trimethylene glycol, a hexamethylene glycol, decamethylene glycol, p-xylene glycol, and a cyclohexane dimethanol;

Or polyester which consists of the residue of oxyacids, such as p-((beta)-hydroxy ethoxy) benzoic acid and p-hydroxybenzoic-acid pivalolactone;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

または脂環族ジオールの残基とからなるポリエステル；あるいは p - (β - ヒドロキシエトキシ) 安息香酸、 p - オキシ安息香酸ピバロラクトン等のオキシ酸の残基からなるポリエステル；あるいは 1, 2 - ビス (4, 4' - ジカルボキシメチルフェノキシ) エタン、ジ (4 - カルボキシフェノキシ) エタン等の芳香族エーテルジカルボン酸の残基と上記の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリエーテルエステル；あるいはビス (N - パラカルボエトキシフェニル) テレフタルイミド等の芳香族アミドジカルボン酸の残基と上記の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリアミドエステルなどを示すことができる。

【0024】

さらに、上記のジカルボン酸の残基および／またはジオールの残基を 2 種以上使用した共重合ポリエステルなども使用することができる。

【0025】

分子量 400 以上の低融点軟重合体セグメント (ソフトセグメント) は、ポリエステル系ブロック共重合体中で実質的に非晶の状態を示すものであり、該セグメントの構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が 80℃ 以下のものである。

【0026】

該低融点軟重合体セグメントの

Or polyether ester which consists of the residue of aromatic ether dicarboxylic acids, such as 1,2- bis (4,4'- dicarboxy methyl phenoxy) ethane and di (4- carboxy phenoxy) ethane and the residue of the aliphatic, aromatic or alicyclic diols of the above;

Or polyamide ester which consists of the residue of aromatic amide dicarboxylic acids, such as a bis (N-para carbethoxy phenyl) terephthal imide and the residue of the aliphatic, aromatic or alicyclic diols of the above.

[0024]

Furthermore, co-polymerization polyester which used the residue of the dicarboxylic acid of the above and/or 2 or more kinds of residues of a diol can be used.

[0025]

A low melting point soft polymer segment with molecular weight of 400 or more (soft segment) shows the condition of a non-crystalline substantially in a polyester type block copolymer.

The melting point or the softening point at the time of measuring only by the component of this segment is less than 80 degrees-Celsius.

[0026]

The molecular weight of this low-melting-point

THIS PAGE BLANK (USPTO)

分子量は、400～8000、
好ましくは700～5000で
ある。

【0027】

またポリエステル系エラストマー中の低融点軟重合体セグメントの割合は1～90重量%であるのが好ましい。特に好ましい割合は5～80重量%である。

【0028】

代表的な低融点軟重合体セグメントとしては、ポリエチレンオキサイドグリコール、ポリプロピレンオキサイドグリコール、ポリテトラメチレンオキサイドグリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体のグリコール、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランとの共重合体のグリコール等のポリエーテル、またはポリネオペンチルアゼレート、ポリネオペンチルアジペート、ポリネオペンチルセバケート等の脂肪族ポリエステル、またはポリ-ε-カプロラクトン等のポリラクトンなどを示すことができる。

【0029】

ポリエステル系エラストマーとしては、ポリエステル系フィルムを構成するポリエステルとの相溶性の点から、ポリ-ε-カプロラクトン等のポリラクトンをソフトセグメントに用いたポリエステル系エラストマーが特に好ましい。ポリエステル系エラストマーとポリエステルの相溶性が良いほうが、フィルムの

soft polymer segment is 400-8000 (preferably 700-5000).

[0027]

Moreover as for the ratio of the low-melting-point soft polymer segment in a polyester type elastomer, it is preferable that it is 1-90 weight%.

An especially preferable ratio is 5-80 weight%.

[0028]

As a typical low-melting-point soft polymer segment can show Polyethylene-oxide glycol, polypropylene oxide glycol, polytetra-methylene oxide glycol, glycol of the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, Polyethers, such as the glycol of the copolymer of ethylene oxide and tetra hydrofurane, Or aliphatic polyester, such as the poly neopentyl azelate, the poly neopentyl adipate, and the poly neopentyl sebacate, Or the poly lactone, such as a poly-(epsilon)-caprolactone.

[0029]

As a polyester type elastomer, the polyester type elastomer which used the poly lactone, such as a poly- (epsilon)-caprolactone, for the soft segment from the point of the compatibility with polyester which comprises a polyester type film is especially preferable.

The transparency of a film will become favorable when the compatibility of a polyester type elastomer and polyester is good.

It becomes favorable in adhesion of the jointing (back sticking part) of a label.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

透明性が良好となり、ラベルの接着部（背貼り部）の接着性も良好となる。

【0030】

ポリエステル系エラストマーは、ポリエステル系フィルムを構成するポリエステル組成物中に、0.1～50重量%、好ましくは0.1～30重量%、特に好ましくは5～30重量%含有される。

【0031】

ポリエステル系エラストマーの含有量が0.1重量%未満または50重量%より多い場合は、本発明のポリエステル系フィルムから形成されるラベルの接着部（背貼り部）の接着性が悪くなり好ましくない。

【0032】

本発明で使用するポリエステル組成物には、さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0033】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温水中で無荷重状態で処理して収縮前後の長さから、熱収縮率＝（（収縮前の長

[0030]

A polyester type elastomer is contained 0.1-50weight% (preferably 0.1-30 weight%, especially preferable 5-30 weight%) in the polyester composition which comprises a polyester type film.

[0031]

The adhesion of the jointing (back sticking part) of the label formed from the polyester type film of this invention in which the content of a polyester type elastomer is less than 0.1 weight% or more than 50 weight% becomes bad and is not preferable.

[0032]

Furthermore, in order to improve easily slid property of a heat-shrink film, it is also preferable to contain for example, inorganic lubricating agents, such as titanium dioxide, a fine-particle silica, kaolin, and a calcium carbonate, moreover, for example, organic lubricating agents, such as long-chain fatty acid ester, in the polyester composition used by this invention.

Moreover, addition agents, such as a stabilizer, a coloring agent, antioxidant, an antifoamer, an antistatic agent, and a ultraviolet absorber, may be made to contain depending on necessity.

[0033]

As for the heat-shrink polyester type film of this invention, it processes in the no-load condition in the warm water. From the length before and behind a shrinkage, it calculated by the formula of thermal-contraction-rate =((length before

THIS PAGE BLANK (USPTO)

さ一収縮後の長さ) / 収縮前の長さ) × 100 (%) の式で算出したフィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 70℃・処理時間 5 秒で 10～40% であり、好ましくは 20～40% であり、95℃・5 秒で 50% 以上であり、好ましくは 50～70% であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5 秒で 10% 以下であり、好ましくは 8% 以下であり、より好ましくは 6% 以下である。

【0034】

主収縮方向の温湯収縮率が 70℃・5 秒で 10% 未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、40% を越える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。

【0035】

95℃・5 秒の収縮率は好ましくは 50～70% であり、50% 未満の場合は、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、70% を越える場合は、加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムから作成したラベルをプレフォーム加工したときの不良率が 1% 以下である。収率が悪くなると、不良をなくそうと加工スピードを下げる等、工業生産性が悪化するため好ましくない。

length-shrinkage after shrinkage)/length before shrinkage) *100(%). Warm-water shrinkage percentage of this film is 10-40% in process temperature 70 degrees-Celsius and processing-time 5 seconds in the main shrinkages direction.

Preferably, it is 20-40%.

It is 50 % or more in 95 degrees-Celsius and 5 seconds.

Preferably, it is 50-70%.

In the main shrinkages direction and an orthogonal direction, it is a 10% or less in 95 degrees-Celsius and 5 seconds.

Preferably, it is a 8% or less.

It is a 6% or less more preferable.

[0034]

In the case of 10 % less of warm-water shrinkage percentage of the main shrinkage direction in 70 degrees-Celsius and 5 seconds, low-temperature contractility runs short.

Shrinkage temperature needs to be made high and it is not preferable.

It occurs a jump of the label by heat shrink and is not preferable when exceeding 40% on the other hand.

[0035]

Preferably, shrinkage percentage for 95 degrees-Celsius and 5 seconds is 50-70%.

In the case of 50 % less, shrinkage temperature needs to be made high, and it is not preferable.

On the other hand, when exceeding 70%, there is strength which shrinks after heating shrinkage further. A label becomes easy to fly up.

The fraction defective when carrying out preform processing of the label prepared from the heat-shrink polyester type film of this invention is a 1% or less.

Processing speed will be lowered, when a defect will be abolished, when a yield becomes bad. Since industrial productivity aggravates, it is not preferable.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0036】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムから形成した接着部（背貼り部）を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が97%以上であり、好ましくは99%以上であり、より好ましくは99.5%以上である。

【0037】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムから作製したラベルの圧縮強度が300g以上であることが好ましい。さらに好ましくは400g以上である。圧縮強度はフィルムの厚みにより影響を受けるが、高速装着機械適性上、300g以上であることが好ましく、300g未満の場合、ラベル装着不良の問題を生ずる可能性がある。

【0038】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10～200 μ mが好ましく、20～100 μ mがさらに好ましい。

【0039】

キャップシール用のラベルは、上記のように、所定の寸法の熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これをさらに切断して作成する。接着の方法としては、限定されないが、例えば、ポリエステル系フィルムの接合面の少なくとも片面に、溶剤ま

[0036]

The retention of the jointing after a shrinkage of the label which has the jointing (back sticking part) which formed from the film the heat-shrink polyester type film of this invention is 97 % or more.

Preferably, it is 99 % or more.

It is 99.5 % or more more preferable.

[0037]

Moreover, as for the heat-shrink polyester type film of this invention, it is preferable that the compressive strength of the label produced from the film is 300g or more.

More preferably, it is 400g or more.

A compressive strength receives influence with the thickness of a film.

However, it is preferable a high-speed mounting machine ability top and that it is 300g or more. In the case of less than 300g, the problem with an unsatisfactory label mounting may be produced.

[0038]

In particular thickness of the heat-shrink polyester type film of this invention is not limited.

However, 10-200 micrometer is preferable as a heat-shrink film for labels. 20-100 micrometer is further preferable.

[0039]

As mentioned above, the label for cap seals rounds off the heat-shrink film of the predetermined dimension cylindrically, adheres edge parts, and prepares the tube-like body.

This is cut further and prepared.

It is not limited as the method of adhesion.

However, for example, a solvent or a swelling agent is coated at least to one side of the joint surface of a polyester type film.

It joins, before drying.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

たは膨潤剤を塗布し、乾燥する前に接合する。

【0040】

上記の方法において用いる溶剤または膨潤剤のうち特に推奨されるハロゲン化炭化水素系溶剤とは、以下に述べるような低沸点溶剤を包含するものである。即ち脂肪族及び芳香族ハロゲン化炭化水素からなり、沸点が200℃以下で、20℃における蒸気圧が5 mmHg以上、特に高速加工を考えれば沸点が150℃以下、20℃における蒸気圧が30 mmHg以上のものが好ましい。

【0041】

上記の実例としては、塩化メチレン、クロロホルム、2塩化アセチレン、ジ塩化エチリデン、ジ塩化エチレン、1, 1, 1-トリクロルエタン、1, 1, 2-トリクロルエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン、トリクロロエチレン、ジ塩化ブロピレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素や、オルソ-ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等の溶剤が挙げられる。もちろんこれらに限定されるものではなく、本発明のポリエステル組成物を溶解し得て、かつ上記の如き沸点と蒸気圧を有する溶剤が有利である。なおハロゲン化炭化水素系溶剤以外の適用し得る溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；フェノール、メタクレゾール等のフェノール

[0040]

With the halogenated hydrocarbon solvent recommended, the low-boiling point solvent which is described below is included among the solvent used in the method of the above, or a swelling agent.

That is, it consists of an aliphatic and an aromatic halogenated hydrocarbon. A boiling point is less than 200 degrees-Celsius, and the steam pressure in 20 degrees-Celsius is 5 mmHg or more. If in particular a high-speed processing is considered, a boiling point is less than 150 degrees-Celsius and the steam pressure in 20 degrees-Celsius is 30 mmHg, preferably.

[0041]

As the example of the above, solvents, such as halogenated aliphatic hydrocarbons, such as a methylene chloride, chloroform, acetylene dichloride, a ethylidene dichloride, ethylene dichloride, 1,1,1-trichloro ethane, 1,1,2-trichloro ethane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, trichloroethylene, and a propylene dichloride, and halogenated aromatic hydrocarbons, such as ortho- dichloro benzene, are mentioned.

Of course, it is not limited to these. The solvent which can dissolve the polyester composition of this invention and has the above boiling points and steam pressures is advantageous.

As the solvent which can furthermore be used except for a halogenated hydrocarbon solvent, For example, aromatic hydrocarbons, such as benzene, toluene, a xylene, and trimethyl benzene;

Phenols, such as a phenol and the metacresol; Alcohols, such as benzyl alcohol;

Nitridation compounds, such as amines, such as nitriles, such as nitro hydrocarbons, such as nitrobenzene, and acetonitrile, a normal butylamine, a pyridine, and a morpholine;

Ketones, such as acetone, methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

類；ベンジルアルコール等のアルコール類；ニトロベンゼン類等のニトロ炭化水素、アセトニトリル等のニトリル類、ノルマルブチルアミン、ピリジン、モルホリン等のアミン類等の窒化合物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサン等のケトン類；ジオキサン等のグリコールエーテル類、テトラヒドロフラン等のフラン類等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ノルマルブチル、酢酸モノエチル等のエステル類；ギ酸、酢酸、フルオロ酢酸等の有機酸類；硫酸、硝酸等の無機酸類；二硫化炭素等の硫黄誘導体；N，N－ジメチルホルムアミド等が使用され、特に揮発性の高いものが好適である。なおエーテル系溶剤の中で特に有用なのはジオキサンである。

【0042】

溶剤ないし膨潤剤は、好ましくは溶解度指数が8.0～13.8の範囲内にあるものがよいが、この範囲に限定されるものではない。別の見方をすれば溶剤ないし膨潤剤は、5 cm×1 cm×40 μmのポリエステル系フィルムを23℃で10秒間浸漬したときの膨潤度が1%以上のものがよいが、これに限定されるものではない。

【0043】

膨潤度 = $((A-B)/B) \times 100 (\%)$

A：浸漬後のフィルム厚さ

B：浸漬前のフィルム厚さ

methylcyclohexane;

Ethers, such as furan, such as glycol ethers, such as a dioxane, and tetra hydrofurane;

Ester, such as an ethyl acetate, an acetic-acid normal butyl, and an acetic-acid monoethyl;

Organic acids, such as a formic acid, acetic acid, and a fluoroacetic acid;

Inorganic acids, such as a sulfuric acid and nitric acid;

Sulfur derivatives, such as carbon disulfide;

N,N-dimethylformamide etc. are used. In particular the highly volatile thing is suitable.

In addition in particular a useful thing is a dioxane in an ether type solvent.

[0042]

A solvent or a swelling agent has fine that which preferably has a solubility index within the range of 8.0-13.8.

However, it is not limited to this range.

If another view is carried out, the degree of swelling when immersing the polyester type film of 5 cm*1 cm*40 micrometer for 10 seconds by 23 degrees-Celsius has 1% or more for a solvent or swelling agent.

However, it is not limited to this.

[0043]

Degree-of-swelling = $((A-B)/B) * 100 (\%)$

A: Film thickness after an immersion

B: Film thickness before an immersion

The solvent of the above and a swelling agent are shown as an example to the last.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

上記の溶剤、膨潤剤はあくまで実例として示されるものであり、もちろんこれらに限定されるものではない。さらに溶剤、膨潤剤は、単独での使用であっても併用であっても良い。

【0044】

次に本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。

【0045】

本発明に用いるポリエステル原料をホッパードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度で熔融しフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。

【0046】

次に、得られた未延伸フィルムを、ポリエステルの $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、ポリエステルの $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度で、横方向（押し出し方向に対して直交する方向）に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上延伸する。

【0047】

次に、必要により、70～100℃の温度で熱処理して、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。

Of course, it is not limited to these.

Furthermore combined use is sufficient as it even if a solvent and a swelling agent are use independently.

[0044]

Next an example is explained about the manufacturing method of the heat-shrink polyester type film of this invention.

However, it is not limited to this manufacturing method.

[0045]

The polyester raw material used for this invention is dried using drying machine, such as a hopper dryer and a paddle dryer, or a vacuum dryer.

It melts at 200-300 degrees-Celsius temperature, and it pushes out in the shape of a film.

In case of extrusion, a T-die method, a tubular method, etc. may adopt the existing arbitrary methods.

After extrusion, rapid cooling is carried out and a unstretched film is obtained.

[0046]

Next, it is the obtained unstretched film $T_g - 5$ degrees-Celsius or more of polyester.

At the temperature of less than $T_g + 15$ degrees-Celsius of polyester, it draws 3.0 or more (preferably 3.5 or more times) times in a horizontal direction (with respect to the extrusion direction orthogonal direction).

[0047]

Next, it heat-processes at 70-100 degrees-Celsius temperature if necessary.

A heat-shrink polyester type film is obtained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0048】

延伸の方法は、テンターでの横1軸延伸のみでなく、付加的に縦方向に延伸し2軸延伸することも可能である。このような2軸延伸は、逐次2軸延伸法、同時2軸延伸法のいずれの方法によってもよく、さらに必要に応じて、縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。

【0049】

なお、本発明の目的を達成するには、主収縮方向としては横方向が実用的であるので、以上では、主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示したが、主収縮方向を縦方向とする場合も、上記方法における延伸方向を90度変えるほかは、上記方法の操作に準じて製膜することができる。

【0050】

本発明では、ポリエステルから得られた未延伸フィルムを、 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度で延伸することが好ましい。

【0051】

$T_g - 5^\circ\text{C}$ 未満の温度で延伸した場合、本発明の構成要件である熱収縮率を得にくいばかりでなく、得られたフィルムの透明性が悪化するため好ましくない。

【0052】

又、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 以上の温度で延伸した場合、得られたフィルムは高速装着時のフィルム腰が

[0048]

The biaxial extension of the method of drawing can also be drawn and carried out to a vertical direction not only the width 1 shaft drawing by the tenter but in addition.

Such a biaxial extension is fine also by the any method of a sequential biaxially stretched method and simultaneous biaxially stretched method. Furthermore re-drawing may be performed in a vertical direction or a horizontal direction depending on necessity.

[0049]

In addition, in order to achieve objective of the invention, as a main shrinkages direction, the horizontal direction is practical.

Therefore above, the example of a filming method in case the main shrinkages direction is a horizontal direction was shown.

However, when making the main shrinkages direction into a vertical direction, the drawing direction in the above method is changed 90 degrees. Except the above, it can make film according to operation of the above method.

[0050]

It is preferable to draw the unstretched film obtained from polyester at the temperature of less than $T_g + 15^\circ\text{C}$ more than $T_g - 5^\circ\text{C}$ in this invention.

[0051]

When drawing at the temperature of less than $T_g - 5^\circ\text{C}$, it is hard to obtain the thermal contraction rate which is the requirements for a composition of this invention.

And since the transparency of the obtained film aggravates, it is not preferable.

[0052]

Moreover, when drawing at the temperature more than $T_g + 15^\circ\text{C}$, the obtained film has the inadequate film body at the time of a high-speed mounting.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

不十分であり、かつフィルムの厚みむらが著しく損なわれるため好ましくない。

And since the thickness irregularity of a film is impaired remarkably, it is not preferable.

【0053】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの厚みから、厚み分布＝((最大厚み－最小厚み)／平均厚み)×100(%)の式で算出されたフィルムの厚み分布が6%以下であることが好ましい。さらに好ましくは、5%以下である。

[0053]

As for the heat-shrink polyester type film of this invention, it is preferable that a thickness distribution of the film calculated by the formula of the thickness of a film to thickness distribution =((maximum thickness-minimum thickness)/average thickness)*100(%) is a 6% or less.

More preferably, it is a 5% or less.

【0054】

厚み分布が6%以下のフィルムは、例えば収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で、色の重ね合わせが容易であるのに対し、6%を越えたフィルムは色の重ね合わせの点で好ましくない。

[0054]

The superposition of a colour is easy for the film of a thickness distribution 6% or less at three-color printing performed, for example, at the time of shrinkage completion property evaluation. The film exceeding 6% is not preferable in respect of the superposition of a colour.

【0055】

熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させるためには、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では、熱伝達係数が0.0013カロリー／cm²・sec・℃以下となるよう低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

[0055]

In order to make a thickness distribution of a heat-shrink polyester type film equalize, it is preferable to heat until it becomes the predetermined film temperature in a low wind speed so as a coefficient of heat transfer to become less than 0.0013 calories/cm-squared*sec*degrees-Celsius at the preheating process performed in advance of the drawing process in case it draws in a horizontal direction using a tenter.

【0056】

また、延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、巾方向のフィルム温度斑を小さくするためには、延伸工程の熱伝達係数は0.0009カロリー／cm²・sec・℃以上、好ましくは0.0011～0.0017カロリー

[0056]

Moreover, in order to inhibit internal heat generation of the film accompanied by drawing and to make the film temperature spots of the width direction small, the coefficient of heat transfer of the drawing process has fine thing conditions more than 0.0009 calories/cm-squared*sec*degrees-Celsius (preferably 0.0011-0.0017 calories/cm-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

／ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の条件がよい。
 squared*sec*degrees-Celsius).

【0057】

予備加熱工程の熱伝達係数が0.0013カロリー／ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ を越える場合、また、延伸工程での熱伝達係数が0.0009カロリー／ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満の場合、厚み分布が均一になりにくく、得られたフィルムを多色印刷加工する際、多色の重ね合せで図柄のずれが起こり好ましくない。

[0057]

When the coefficient of heat transfer of a preheating process exceeds 0.0013 calories/cm-squared*sec, or, when the coefficient of heat transfer in the drawing process is less than 0.0009 calories/cm-squared*sec, the thickness distribution does not become uniform. In case multicolor printing processing of the obtained film is carried out, the slippage of a pattern occurs by multicolor superposition. It is not preferable.

【0058】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

[0058]

[Example]

Hereafter, an Example further specifically explains this invention.

However, this invention is not limited to these Examples, unless the essential point is exceeded.

【0059】

本発明のフィルムの評価方法は下記の通りである。

(1) 熱収縮率

フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、所定温度±0.5℃の温水中において、無荷重状態で所定時間処理して熱収縮させた後、フィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記(式1)に従いそれぞれ熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。

[0059]

The evaluation method of the film this invention is as follows.

(1)

Thermal contraction rate

A film is cut in square of 10 cms * 10 cms. In a predetermined-temperature +/-0.5 degrees-Celsius warm water, a predetermined time process is carried out in the no-load condition. After making it heat-shrink, the dimension of a film in vertical and horizontal direction are measured.

According to the following (formula 1), it each calculated for the thermal contraction rate.

The large direction of this thermal contraction rate was made into the main shrinkages direction.

【0060】

[0060]

Thermal-contraction-rate = ((length before

THIS PAGE BLANK (USPTO)

熱収縮率 = ((収縮前の長さ - 収縮後の長さ) / 収縮前の長さ) × 100 (%)
(式 1)

shrinkage-length after shrinkage)/length before shrinkage) *100(%)
(Formula 1)

【0061】

(2) 接着部 (背貼り部) 保持率

熱収縮性フィルムを、チューブ成形装置にかけ、フィルムの一方側の端部の片面に、1, 3-ジオキソランを 2 mm 幅で塗布し、直ちにフィルムを丸めて他方側の端部を重ね合わせて接着し、チューブ状体に加工した。これを切断して、図 1 (a) に示すような折り径 87 mm、長さ 53 mm のラベル 1 を作製した。図 1 (b) に示すように、該ラベル 1 を直径 46 mm の金属円柱 2 に被せて、200℃、2 秒間の条件で熱収縮させ、接着部 3 の状態、強度を評価した (測定数 = 1000)。図 1 (b) における寸法 L₁ は 47 mm、L₂ は 6 mm であり、接着部 3 の幅寸法は 5 mm である。評価は目視で行い、基準は下記の通りとした。下記 (式 2) に従い、接着部 (背貼り部) 保持率を求めた。

【0062】

収縮後に、接着部の上部 3a、下部 3b、または全体に、はがれが発生した場合、または収縮後に、接着部の上部 3a、下部 3b が手でかるくはがせた場合を不良とし、上記でない場合を良として、以下の式により接着部の保持率を求めた。

[0061]

(2)

Jointing (back sticking part) retention

A heat-shrink film is covered over a tube molding apparatus. 1,3- dioxolane is coated to one side of the edge part of the one side of a film by 2 mm width. A film is rounded off immediately and the edge part of the other side is piled and adhered. It processed on the tube-like body.

This is cut.

The label 1 with 87 mm of the lay flat widths which are shown in figure 1(a) and a length of 53 mm was produced.

As shown in Figure 1 (b), this label 1 is put on the metal cylinder 2 with a diameter of 46 mm. It is made to heat-shrink the condition for 200 degrees-Celsius and 2 seconds.

The condition of a jointing 3 and the strength were evaluated (measured number =1000).

As for the dimension L1 in Figure 1 (b), 47 mm and L2 are 6 mm.

The width dimension of a jointing 3 is 5 mm.

Evaluation was performed by the visual-observation and the reference standard was made as follows.

It calculated for jointing (back sticking part) retention according to the following (formula 2).

[0062]

The case where upper-part 3a of a jointing, lower 3b or an entire part is debonding after shrinkage, Or the case where upper-part 3a of a jointing and lower 3b are able to remove lightly by hand after a shrinkage is made unsatisfactory.

It calculated for the retention of a jointing with the following formula, having made the case where it was not the above as good.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0063】

接着部(背貼り部)保持率 = ((測定数 - 不良個数) / 測定数) × 100 (%)
(式2)

図2(a)は、ラベル下部に、はがれが発生した状態を示す。

【0064】

図2(b)は、ラベル上部に、はがれが発生した状態を示す。

【0065】

(3) プレフォーム仕上がり不良率
上記(2)で評価した収縮後のラベルについて、接着部を含むラベル全体の収縮性、仕上り性を評価した(測定数 = 1000)。評価は目視で行い、基準は下記の通りとし、プレフォーム仕上がり不良率を以下の式により求めた。

【0066】

プレフォーム仕上がり不良率 = (不良個数 / 測定数) × 100 (%)
シワ、飛び上がり、収縮不足の何れも未発生 : ○
シワ、飛び上がり、または収縮不足が発生 : ×
図2(c)は、飛び上がりが発生した状態を示す。

【0067】

図2(d)は、シワが発生した状態を示す。

【0068】

図2(e)は、収縮不足が発生した状態を示す。

[0063]

Jointing (back sticking part) retention = ((measured number - unsatisfactory number) / measured number) * 100 (%)
(Formula 2)

Figure 2(a) shows the condition that debonding occurred in the label lower part.

[0064]

Figure 2 (b) shows the condition that debonding occurred in the label upper part.

[0065]

(3)
Preform finishing fraction defective

About the label after a shrinkage evaluated by above (2), contractility of the whole label containing a jointing and completed property were evaluated (measured number = 1000). Evaluation is performed by the visual-observation and a reference standard is made as follows.

It calculated for preform finishing fraction defective with the following formula.

[0066]

Preform finishing fraction-defective = (An unsatisfactory number / measured number) * 100 (%)

Wrinkles, a jump, and the shrinkage lack have not been occurred. : CIRCLE

Wrinkles, a jump, or the shrinkage lack occurs. : *

Figure 2 (c) shows the condition that the jump occurred.

[0067]

Figure 2 (d) shows the condition that wrinkles occurred.

[0068]

Figure 2 (e) shows the condition that the shrinkage lack occurred.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0069】

(4) プレフォーム後収縮率
上記(2)で評価した収縮後のラベルについて、この収縮後のラベルを、接着部(背貼り部)を切り落とし、ラベルの主収縮方向100mm×主収縮方向と直交する方向40mmの寸法に裁断し、80±0.5℃の温水中において、無荷重状態で5秒間処理して熱収縮させた後、ラベルの主収縮方向と直交する方向の長さを測定し、下記(式3)に従いプレフォーム後収縮率を求めた。

【0070】

プレフォーム後収縮率 = ((収縮前の長さ - 収縮後の長さ) / 収縮前の長さ) × 100 (%) (式3)

【0071】

(5) T_g (ガラス転移点)
セイコー電子工業(株)製のDSC (型式: DSC220) を用いて、未延伸フィルム10mgを、-40℃から120℃まで、昇温速度20℃/分で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点をT_g (ガラス転移点) とした。

【0072】

(6) フィルムヘーズ
日本電飾工業(株)製1001DPを用い、JIS K 7105に準じ測定した。

【0069】

(4)

The rate of a preform post shrinkage

About the label after a shrinkage evaluated by above (2), a jointing (back sticking part) is cut off the label after this shrinkage. It cuts in the dimension of 100 mm of the main shrinkage direction of a label * 40 mm of orthogonal directions of the main shrinkage direction.

In a 80 +/-0.5 degrees-Celsius warm water, it processes for 5 seconds in the no-load condition.

After making it heat-shrink, the length of the main shrinkages direction of a label and an orthogonal direction is measured.

It calculated for the rate of a preform post shrinkage according to the following (formula 3).

【0070】

Rate of a preform post shrinkage = ((length before shrinkage - length after shrinkage) / length before shrinkage)

* 100(%) (formula 3)

【0071】

(5)

T_g (glass transition point)

DSC made from Seiko Instruments Inc. (model: DSC220) is used. 10 mg of unstretched films is raised temperature by temperature-increase-rate 20 degrees-Celsius /min to 120 degrees-Celsius from -40 degrees-Celsius.

It calculated from the obtained heat-absorption curve.

The tangent was drawn before and after the point of inflexion of a heat-absorption curve, and the intersection was set to T_g (glass transition point).

【0072】

(6)

Film haze.

According to JIS K 7105, it measured using 1001DP made from Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0073】

実施例に用いたポリエステルは以下の通りである。

【0074】

ポリエステルA：ポリエチレンテレフタレート（極限粘度（IV）0.75 dl/g）

ポリエステルB：テレフタル酸100モル%と、エチレングリコール70モル%、ネオペンチルグリコール30モル%とからなるポリエステル（IV 0.72 dl/g）

ポリエステルC：ポリブチレンテレフタレート（IV 1.20 dl/g）

ポリエステルD：ポリエステルC70重量%とε-カプロラクトン30重量%とからなるポリエステルエラストマー（還元粘度（ $\eta^{sp/c}$ ）1.30 dl/g）

【0075】

（実施例1）ポリエステルA36重量%、ポリエステルB49重量%、およびポリエステルD15重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0076】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に65℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0073】

Polyester used for the Example is as follows.

【0074】

Polyester A: Polyethylene terephthalate (intrinsic viscosity (IV) 0.75 dl/g)

Polyester B: Polyester which consists of 100 mol% of terephthalic acids, and 70 mol% of ethylene glycol and 30 mol% of neopentyl glycol (IV 0.72 dl/g) Polyester C: polybutylene terephthalate (IV 1.20 dl/g)

Polyester D: The polyester elastomer used as 70 weight% of polyester C, and 30 weight% of (epsilon)-caprolactones (Reduced viscosity ((eta)sp/c) 1.30dl/g)

【0075】

(Example 1)

36 weight% of polyester A, 49 weight% of polyester B, and the polyester composition which mixed 15 weight% of polyester D are melted by 280 degrees-Celsius. Rapid cooling was carried out with extrusion and the chilled roll from the T die, and the unstretched film was obtained.

【0076】

After carrying out the preheating of this unstretched film until film temperature becomes 80 degrees-Celsius, it is drawn 4.0 times by 65 degrees-Celsius in a horizontal direction by the tenter.

The heat-shrink polyester type film of thickness 50 micrometer was obtained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0077】

(実施例2) ポリエステルA 36重量%、ポリエステルB 49重量%、およびポリエステルD 15重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0078】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に70℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0079】

(実施例3) ポリエステルA 26重量%、ポリエステルB 54重量%、およびポリエステルD 20重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0080】

該未延伸フィルムを用い、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に65℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0081】

(実施例4) ポリエステルA 26重量%、ポリエステルB 54重量%、およびポリエステルD 20重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で熔融

[0077]

(Example 2)

36 weight% of polyester A, 49 weight% of polyester B, and the polyester composition which mixed 15 weight% of polyester D are melted by 280 degrees-Celsius. From a T die to extrusion Rapid cooling was carried out with the chilled roll, and the unstretched film was obtained.

[0078]

After carrying out the preheating of this unstretched film until film temperature becomes 80 degrees-Celsius, it is drawn 4.0 times by 70 degrees-Celsius in a horizontal direction by the tenter.

The heat-shrink polyester type film of thickness 50 micrometer was obtained.

[0079]

(Example 3)

26 weight% of polyester A, 54 weight% of polyester B, and the polyester composition which mixed 20 weight% of polyester D are melted by 280 degrees-Celsius. Rapid cooling was carried out with extrusion and the chilled roll from the T die, and the unstretched film was obtained.

[0080]

After carrying out a preheating until film temperature becomes 80 degrees-Celsius using this unstretched film, it draws 4.0 times by 65 degrees-Celsius in a horizontal direction by the tenter.

The heat-shrink polyester type film of thickness 50 micrometer was obtained.

[0081]

(Example 4)

26 weight% of polyester A, 54 weight% of polyester B, and the polyester composition which mixed 20 weight% of polyester D are melted by 280 degrees-Celsius. Rapid cooling was carried out with extrusion and the chilled

THIS PAGE BLANK (USPTO)

しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0082】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に70℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0083】

(比較例1) ポリエステルA 26重量%、ポリエステルB 50重量%及びポリエステルC 24重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0084】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に65℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0085】

(比較例2) ポリエステルA 7重量%、ポリエステルB 68重量%及びポリエステルC 25重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0086】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加

roll from the T die, and the unstretched film was obtained.

[0082]

After carrying out the preheating of this unstretched film until film temperature becomes 80 degrees-Celsius, it is drawn 4.0 times by 70 degrees-Celsius in a horizontal direction by the tenter.

The heat-shrink polyester type film of thickness 50 micrometer was obtained.

[0083]

(Comparative Example 1)

The polyester composition which mixed 26 weight% of polyester A, 50 weight% of polyester B, and 24 weight% of polyester C is melted by 280 degrees-Celsius. Rapid cooling was carried out with extrusion and the chilled roll from the T die, and the unstretched film was obtained.

[0084]

After carrying out the preheating of this unstretched film until film temperature becomes 80 degrees-Celsius, it is drawn 4.0 times by 65 degrees-Celsius in a horizontal direction by the tenter.

The heat-shrink polyester type film of thickness 50 micrometer was obtained.

[0085]

(Comparative Example 2)

The polyester composition which mixed 7 weight% of polyester A, 68 weight% of polyester B, and 25 weight% of polyester C is melted by 280 degrees-Celsius. From a T die to extrusion

Rapid cooling was carried out with the chilled roll, and the unstretched film was obtained.

[0086]

After carrying out the preheating of this unstretched film until film temperature becomes 80 degrees-Celsius, it is drawn 4.0 times by 75

THIS PAGE BLANK (USPTO)



熱した後、テンターで横方向に
75℃で4.0倍延伸し、厚み
50 μm の熱収縮性ポリエステル
系フィルムを得た。

【0087】

実施例1～4及び比較例1及び
2で得られたフィルムの評価結
果を表1に示す。

【0088】

【表1】

degrees-Celsius in a horizontal direction by the
tenter.

The heat-shrink polyester type film of
thickness 50 micrometer was obtained.

[0087]

The evaluation result of the film obtained by
Example 1-4 and Comparative Example 1 and 2
is shown in Table 1.

[0088]

[Table 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

	原料系				製膜条件		収縮率、5秒		背張り部 保持率(%)	ブワーム仕上 不良率(%)	ブワーム仕上 収縮率(%)	フィルムヘス (%)
					延伸温度	延伸倍率	70℃	95℃				
	ポリエステルA	ポリエステルB	ポリエステルC	ポリエステルD								
実施例	1	36	49	0	15	65	4.0	30.0	68.0	95.0	0.5	8
	2	36	49	0	15	70	4.0	23.0	63.0	97.0	1.0	7
	3	26	54	0	20	65	4.0	35.0	67.0	99.0	0.5	5
	4	26	54	0	20	70	4.0	27.0	61.0	99.5	1.0	4
比較例	1	28	50	24	0	85	4.0	35.0	74.0	95.0	2.0	7
	2	7	68	25	0	75	4.0	21.0	68.0	88.0	5.0	5

ポリエステルA: TPA/EG=100/100(mol%)
 ポリエステルB: TPA/EG/NPG=100/70/30(mol%)
 ポリエステルC: TPA/BD=100/100(mol%)
 ポリエステルD: ポリエステルC/ε-己内酸=70/30(wt%)の共重合ポリエステル

TPA: テレフタル酸
 EG: エチレングリコール
 NPG: ネオペンチルグリコール
 BD: ブタンジオール

Table 1

Row (left to right): Raw material (left to right: Polyester A, B, C, D), Filming

THIS PAGE BLANK (USPTO)

condition (left to right: Drawing temperature, Times of drawing), Shrinkage percentage in 5 sec, Retention of back sticking part (%), Preform finishing portion defective (%), Rate of perform post shrinkage (%), Film haze (%)

Column (top to bottom): Example 1-4, Comparative Example 1-2

Polyester A: TPA//EG=100//100(mol%), Polyester B: TPA//EG//NPG=100//70//30(mol%), Polyester C: TPA//BD=100//100(mol%), Polyester D: Copolymerization polyester of Polyester C//(ϵ)-caprolactone=70//30(wt%),

TPA: Terephthalic acid, EG: Ethylene glycol, NPG: Neopentyl glycol, BD: Butanediol

【0089】

表1から明らかなように、実施例1～4で得られたフィルムはいずれもそれぞれのフィルムから作成したラベルの接着部（背貼り部）の保持率が高く良好であった。また、実施例1～4で得られたフィルムは、プレフォーム後の温湯収縮率が主収縮方向において、処理温度80℃、処理時間5秒で15～30%であり、ラベルの収縮仕上がり性も良好であった。

【0090】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、特にキャップシール用ラベル収縮ラベル用として好適である。

【0091】

一方、比較例1及び2で得られた熱収縮性フィルムは、このフィルムから作成したラベルの接着部（背貼り部）の保持率が劣っていた。また、比較例1および2で得られたフィルムは、プレフォーム後の温湯収縮率が高

[0089]

From Table 1, clearly, each film obtained in Example 1-4 had the high retention of the jointing (back sticking part) of the label prepared from each film, and was favorable.

Moreover, warm-water shrinkage percentage after a preform of the film obtained in Example 1-4 is 15-30% in process temperature 80 degrees-Celsius, and processing-time 5 seconds in the main shrinkages direction.

The shrinkage finishing property of a label was also favorable.

[0090]

The heat-shrink polyester type film of this invention has high practicability for a high quality. It is suitable as for label shrinkage labels for cap seals in particular.

[0091]

On the other hand, the retention of the jointing (back sticking part) of the label prepared from this film was deteriorating the heat-shrink film obtained by Comparative Example 1 and 2.

Moreover, the film obtained by Comparative Example 1 and 2 has high warm-water shrinkage percentage after a preform. The shrinkage finishing property of a label was bad.

Thus quality deteriorates the heat-shrink

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

く、ラベルの収縮仕上がり性が悪かった。このように比較例 1 及び 2 で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは品質が劣り、実用性が低いものであった。

polyester type film obtained by Comparative Example 1 and 2. Practicability was low.

【0092】**[0092]****【発明の効果】**

本発明によれば、ラベル用、特にボトル容器などのキャップシール用のラベル用に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られる。

[EFFECT OF THE INVENTION]

According to this invention, the suitable heat-shrink polyester type film for the labels for cap seals, in particular a bottle container, is obtained.

【0093】**[0093]**

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、キャップシール用のラベルとして使用する場合、収縮による接着部（背貼り部）の保持率が高く、収縮によるシワ、収縮斑、歪み及び飛び上がりの発生が極めて少ない良好な仕上がり性が可能であり、キャップシール用のラベル用途として極めて有用である。

The heat-shrink polyester type film of this invention has the high retention of the jointing (back sticking part) by shrinkage, when using as a label for cap seals. Favorable finishing property with very few occurrence of the wrinkles by shrinkage, shrinkage spots, a distortion and a jump are made. It is very useful as a label application for cap seals.

【図面の簡単な説明】**[BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]****【図 1】**

図 1 は、熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これを切断して作成したラベル (a) および該ラベルを金属円柱に被せたもの (b.)-を示す斜視図。

[FIGURE 1]

In Figure 1, a heat-shrink film is rounded off cylindrically, edge parts are adhered, and the tube-like body is prepared.

The perspective diagram showing label (a) which cut and prepared this, and the thing (b) which put this label on the metal cylinder.

【図 2】

図 2 は、収縮後のラベルの状態（プレフォーム仕上がり性）を示す斜視図。

[FIGURE 2]

Figure 2 is a perspective diagram showing the condition (preform finishing property) of the label after a shrinkage.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【符号の説明】

- 1 ラベル
 2 金属円柱
 3 接着部
 3 a 接着部の上部
 3 b 接着部の下部

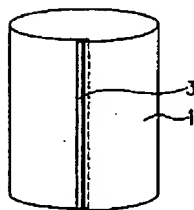
【図 1】

[EXPLANATION OF DRAWING]

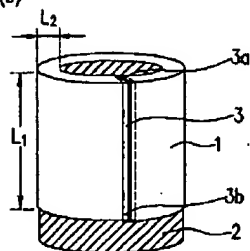
- 1 Label
 2 Metal cylinder
 3 Jointing
 3a Upper part of a jointing
 3b Lower part of a jointing

[FIGURE 1]

(a)



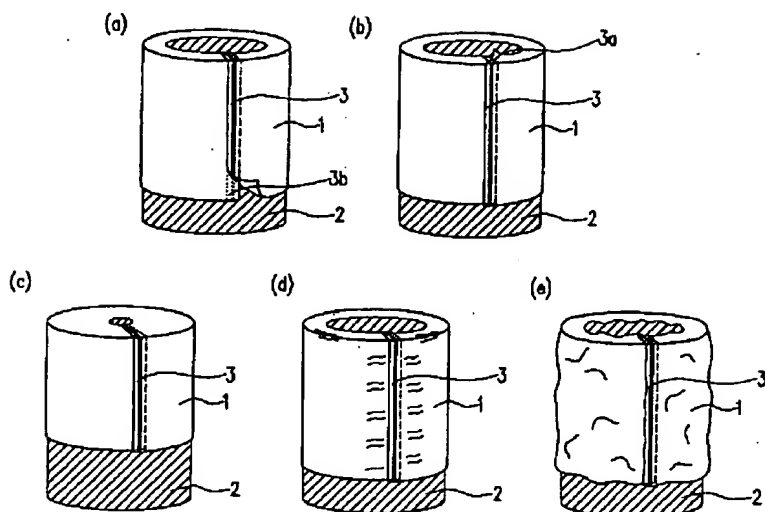
(b)



【図 2】

[FIGURE 2]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :- 2000-301609

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

B29C 61/06
C08J 5/18
// G09F 3/04
B29K 67:00
B29K105:02
B29L 7:00
C08L 67:02

(21)Application number : 11-117340

(22)Date of filing : 23.04.1999

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(72)Inventor : HASHIMOTO MASATOSHI

TAHODA TADASHI

MIKO TSUTOMU

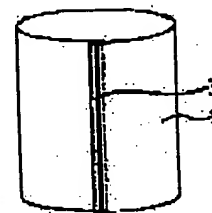
(54) HEAT-SHRINKABLE POLYESTER FILM

(57)Abstract:

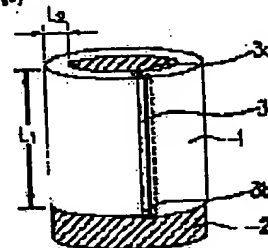
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-shrinkable polyester film high in the holding ratio of a bonded part (back bonded part) due to shrinkage and extremely reduced in the generation of wrinkles caused by shrinkage, shrink irregularity, strain and spring-up when used as a label for a cap seal.

SOLUTION: The hot water shrinkage factor of a polyester film in a main shrink direction is 10-40% under a treatment temp. 70°C/treatment time 5 sec condition and 50% or more under a 95°C/5 sec condition and that in the direction crossing the main shrink direction at a right angle is 10% or less under a 95°C/5 sec condition and the percent defective of preform finish is 1% or less and the holding ratio of the bonded part 3 after shrinkage of a label having the bonded part 3 formed from the film is 95% or more.

(a)



(b)



LEGAL STATUS

29.02.2000

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-301609

(P2000-301609A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000.10.31)

(51) Int.Cl.
 B 2 9 C 61/06
 C 0 8 J 5/18
 // G 0 9 F 3/04
 B 2 9 K 67:00
 105: 02

識別記号

CFD

F I

B 2 9 C 61/06

C 0 8 J 5/18

G 0 9 F 3/04

テマコード(参考)

4 F 0 7 1

CFD 4 F 2 1 0

C

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-117340

(22) 出願日 平成11年4月23日 (1999.4.23)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 橋本 正敏

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東

洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東

洋紡績株式会社犬山工場内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

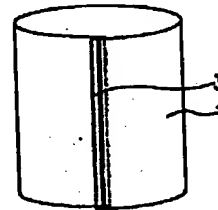
(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】

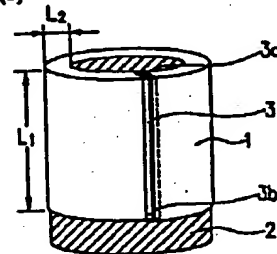
【課題】 キャップシール用ラベル用に使用する場合、収縮による接着部（背貼り部）の保持率が高く、収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上りの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。

【解決手段】 ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10～40％であり、95℃・5秒で50％以上であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5秒で10％以下であり、かつプレフォーム仕上がり不良率が1％以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が95％以上である熱収縮性ポリエステル系フィルム。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、該ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10～40％であり、95℃・5秒で50％以上であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5秒で10％以下であり、かつプレフォーム仕上がり不良率が1％以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が95％以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項2】 前記ラベルが、矩形状フィルムの両端部どうしを接着して円筒状に形成されている請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項3】 前記接着部が、矩形状フィルムから形成された円筒状のラベルの接着部であって、該矩形状フィルムの両端部どうしを重ねあわせて接着して形成されている請求項1又は2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項4】 キャップシール用熱収縮性ポリエステル系フィルムである請求項1～3のいずれかの項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムから形成されるキャップシール用ラベル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは、ボトル容器（例えば牛乳ビン）などのキャップシール用ラベル用であって、収縮によるラベルの接着部（背貼り部）の保持率が高く、かつ収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上りの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、飲料類、食料品等のボトル等の容器類について、その栓または蓋にキャップシールと称するものが施されている。キャップシールを施す目的は、装飾性を付与するためだけでなく、毒物等の混入防止のためである。キャップシール用ラベル用には、通常のラベル用と同様に、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなる熱収縮性フィルムが主として用いられていたが、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリスチレンについては、印刷が困難である等の問題がある。さらに、PETボトルの回収リサイクルにあたっては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等のPET以外の樹脂のラベルは分別する必要がある。このため、これらの問題の無いポリエステル系の熱収縮性フィルムのキャップシール用ラベル用への適用が望まれる。

【0003】キャップシールには、所定の寸法の熱収縮

性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これをさらに切断して作成したラベルを使用する。

【0004】キャップシールは、上記のチューブ状体を切断したラベルを直接、容器にかぶせて収縮させる方法と、まず、金属製の型にかぶせて収縮させ、プレフォームを成形し、このプレフォームを容器にかぶせてさらに収縮させる方法の2種類が一般的である。いずれの方法の場合も、ラベルを熱収縮した時に、ラベルの接着部（背貼り部）がはがれることは望ましくなく、接着部のはがれが生じると生産性が非常に低下する。

【0005】また、ラベルを熱収縮した時のラベルの形状に関する特性が重要である。すなわち、ラベルの収縮不足や、シワ、収縮斑、歪み、および飛び上りの発生は望ましくない。特に食料品用容器の場合、水分を嫌う場合が多いことから、熱収縮は、熱風による場合が一般的であり、スチームによる場合より、熱効率が悪く、このため、収縮不足、シワ、収縮斑、歪みの発生が起り易い。

【0006】また、キャップシール用ラベルでは、印刷を施さずを使用する場合が多いため、熱収縮性フィルムの透明性も要求される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するものであり、その目的とするところは、ボトル容器などのキャップシール用ラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、収縮による接着部（背貼り部）の保持率が高く、収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上りの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10～40％であり、95℃・5秒で50％以上であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5秒で10％以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が95％以上であり、かつプレフォーム仕上がり不良率が1％以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が95％以上であることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を具体的に説明する。

【0010】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分とするポリエステルと、ポリエステル系エラストマーとを含有するポリエステル組成物から好ましく作製される。該

ポリエステル組成物は、ポリエステルの50～99.9重量%含有し得、ポリエステル系エラストマーを0.1～50重量%含有し得る。

【0011】また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記ポリエステル組成物から得られる未延伸フィルムを、ポリエステルの $T_g - 5^\circ\text{C}$ 以上、ポリエステルの $T_g + 15^\circ\text{C}$ 未満の温度で、横方向（押し出し方向に対して直交する方向）に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上延伸して作製され得る。

（ポリエステル）該ポリエステルの構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。

【0012】脂肪族ジカルボン酸（例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）を含有する場合、その含有率は3モル%未満（使用する全ジカルボン酸成分に対して、以下同じ）であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を3モル%以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム厚が不十分である。

【0013】また、3価以上の多価カルボン酸（例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等）は含有しないことが好ましい。好ましくは3モル%以下である。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な収縮率を達成しにくくなる。

【0014】本発明で使用するポリエステルの構成するジオール成分としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等が挙げられる。

【0015】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いるポリエステルは、炭素数3～6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点（ T_g ）を60～75℃に調整したポリエステルが好ましい。

【0016】また、収縮仕上り性が特に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとするためには、ネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることが好ましい。好ましくは15～25モル%である（使用する全ジオール成分に対して、以下同じ）。

【0017】炭素数8個以上のジオール（例えばオクタジオール等）、又は3価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有しないことが好ましい。好ましくは3モル%以下である。これらのジ

ール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な収縮率を達成しにくくなる。

【0018】該ポリエステルは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールはできるだけ含有しないことが好ましい。特にジエチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルでは、ジエチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。

【0019】なお、上記酸成分、ジオール成分の含有率は、2種以上のポリエステルの混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率である。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはわからない。

【0020】上記ポリエステルは、いずれも従来の方法により重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。

【0021】（ポリエステル系エラストマー）本発明において使用されるポリエステル系エラストマー（ポリエステル系ブロック共重合体）とは、高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）と分子量400以上の低融点軟重合体セグメント（ソフトセグメント）からなるポリエステル系ブロック共重合体であり、かつこれらのセグメントが、高融点結晶性ポリエステルセグメントは、その構成成分だけで高重合体を形成した場合の融点が200℃以上であり、低融点軟重合体セグメントは、その構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が80℃以下であるような共重合体をいう。

【0022】高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）は、その構成成分だけで繊維形成性高重合体としたときに融点が200℃以上のものである。

【0023】高融点結晶性ポリエステルセグメントは、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の残基と、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、p-キシレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリエステル；あるいはp-（β-ヒドロキシエトキシ）安息香酸、p-オキシ安息香酸、ピバロラクトン等のオキシ酸の残基からなるポリエステル；あるいは1,2-ビス（4,4'-ジカルボキシフェニル）エタン、ジ（4-カルボキシフェノキ

シ) エタン等の芳香族エーテルジカルボン酸の残基と上記の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリエーテルエステル;あるいはビス(N-パラカルボエトキシフェニル)テレフタルイミド等の芳香族アミドジカルボン酸の残基と上記の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリアミドエステルなどを示すことができる。

【0024】さらに、上記のジカルボン酸の残基および/またはジオールの残基を2種以上使用した共重合ポリエステルなども使用することができる。

【0025】分子量400以上の低融点軟重合体セグメント(ソフトセグメント)は、ポリエステル系ブロック共重合体中で実質的に非晶の状態を示すものであり、該セグメントの構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が80℃以下のものである。

【0026】該低融点軟重合体セグメントの分子量は、400~8000、好ましくは700~5000である。

【0027】またポリエステル系エラストマー中の低融点軟重合体セグメントの割合は1~90重量%であるのが好ましい。特に好ましい割合は5~80重量%である。

【0028】代表的な低融点軟重合体セグメントとしては、ポリエチレンオキサイドグリコール、ポリプロピレンオキサイドグリコール、ポリテトラメチレンオキサイドグリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体のグリコール、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランとの共重合体のグリコール等のポリエーテル、またはポリネオペンチルアゼレート、ポリネオペンチルアジベート、ポリネオペンチルセバケート等の脂肪族ポリエステル、またはポリ-ε-カプロラクトン等のポリラクトンなどを示すことができる。

【0029】ポリエステル系エラストマーとしては、ポリエステル系フィルムを構成するポリエステルとの相溶性の点から、ポリ-ε-カプロラクトン等のポリラクトンをソフトセグメントに用いたポリエステル系エラストマーが特に好ましい。ポリエステル系エラストマーとポリエステルの相溶性が良いほうが、フィルムの透明性が良好となり、ラベルの接着部(背貼り部)の接着性も良好となる。

【0030】ポリエステル系エラストマーは、ポリエステル系フィルムを構成するポリエステル組成物中に、0.1~50重量%、好ましくは0.1~30重量%、特に好ましくは5~30重量%含有される。

【0031】ポリエステル系エラストマーの含有量が0.1重量%未満または50重量%より多い場合は、本発明のポリエステル系フィルムから形成されるラベルの接着部(背貼り部)の接着性が悪くなり好ましくない。

【0032】本発明で使用するポリエステル組成物には、さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるた

めに、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0033】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温水中で無荷重状態で処理して収縮前後の長さから、熱収縮率= $(\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ} \times 100 (\%)$ の式で算出したフィルムの湿湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10~40%であり、好ましくは20~40%であり、95℃・5秒で50%以上であり、好ましくは50~70%であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5秒で10%以下であり、好ましくは8%以下であり、より好ましくは6%以下である。

【0034】主収縮方向の湿湯収縮率が70℃・5秒で10%未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、40%を超える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。

【0035】95℃・5秒の収縮率は好ましくは50~70%であり、50%未満の場合は、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、70%を超える場合は、加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムから作成したラベルをプレフォーム加工したときの不良率が1%以下である。収率が悪くなると、不良をなくそうと加工スピードを下げる等、工業生産性が悪化するため好ましくない。

【0036】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムから形成した接着部(背貼り部)を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が97%以上であり、好ましくは99%以上であり、より好ましくは99.5%以上である。

【0037】また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムから作製したラベルの圧縮強度が300g以上であることが好ましい。さらに好ましくは400g以上である。圧縮強度はフィルムの厚みにより影響を受けるが、高速装着機械適性上、300g以上であることが好ましく、300g未満の場合、ラベル装着不良の問題を生ずる可能性がある。

【0038】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10~200μmが好ましく、20~100μmがさらに好ましい。

【0039】キャップシール用のラベルは、上記のように、所定の寸法の熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これをさらに切断して作成する。接着の方法としては、限定されない

が、例えば、ポリエステル系フィルムの接合面の少なくとも片面に、溶剤または膨潤剤を塗布し、乾燥する前に接合する。

【0040】上記の方法において用いる溶剤または膨潤剤のうち特に推奨されるハロゲン化炭化水素系溶剤とは、以下に述べるような低沸点溶剤を包含するものである。即ち脂肪族及び芳香族ハロゲン化炭化水素からなり、沸点が200℃以下で、20℃における蒸気圧が5 mmHg以上、特に高速加工を考えれば沸点が150℃以下、20℃における蒸気圧が30 mmHg以上のものが好ましい。

【0041】上記の実例としては、塩化メチレン、クロロホルム、2塩化アセチレン、ジ塩化エチリデン、ジ塩化エチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、ジ塩化プロピレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素や、オルソージクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等の溶剤が挙げられる。もちろんこれらに限定されるものではなく、本発明のポリエステル組成物を溶解し得て、かつ上記の如き沸点と蒸気圧を有する溶剤が有利である。なおハロゲン化炭化水素系溶剤以外の適用し得る溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；フェノール、メタクレゾール等のフェノール類；ベンジルアルコール等のアルコール類；ニトロベンゼン類等のニトロ炭化水素、アセトニトリル等のニトリル類、ノルマルブチルアミン、ピリジン、モルホリン等のアミン類等の窒素化合物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサン等のケトン類；ジオキサン等のグリコールエーテル類、テトラヒドロフラン等のフラン類等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ノルマルブチル、酢酸モノエチル等のエステル類；ギ酸、酢酸、フルオロ酢酸等の有機酸類；硫酸、硝酸等の無機酸類；二硫化炭素等の硫黄誘導体；N, N-ジメチルホルムアミド等が使用され、特に揮発性の高いものが好適である。なおエーテル系溶剤の中で特に有用なのはジオキサンである。

【0042】溶剤ないし膨潤剤は、好ましくは溶解度指数が8.0～13.8の範囲内にあるものがよいが、この範囲に限定されるものではない。別の見方をすれば溶剤ないし膨潤剤は、5 cm×1 cm×40 μmのポリエステル系フィルムを23℃で10秒間浸漬したときの膨潤度が1%以上のものがよいが、これに限定されるものではない。

【0043】

$$\text{膨潤度} = ((A - B) / B) \times 100 (\%)$$

A：浸漬後のフィルム厚さ

B：浸漬前のフィルム厚さ

上記の溶剤、膨潤剤はあくまで実例として示されるものであり、もちろんこれらに限定されるものではない。さ

らに溶剤、膨潤剤は、単独での使用であっても併用であっても良い。

【0044】次に本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。

【0045】本発明に用いるポリエステル原料をホッパードライヤー、バドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度で熔融しフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。

【0046】次に、得られた未延伸フィルムを、ポリエステルのTg-5℃以上、ポリエステルのTg+15℃未満の温度で、横方向（押し出し方向に対して直交する方向）に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上延伸する。

【0047】次に、必要により、70～100℃の温度で熱処理して、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。

【0048】延伸の方法は、テンターでの横1軸延伸のみでなく、付加的に縦方向に延伸し2軸延伸することも可能である。このような2軸延伸は、逐次2軸延伸法、同時2軸延伸法のいずれの方法によってもよく、さらに必要に応じて、縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。

【0049】なお、本発明の目的を達成するには、主収縮方向としては横方向が実用的であるので、以上では、主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示したが、主収縮方向を縦方向とする場合も、上記方法における延伸方向を90度変えるほかは、上記方法の操作に準じて製膜することができる。

【0050】本発明では、ポリエステルから得られた未延伸フィルムを、Tg-5℃以上、Tg+15℃未満の温度で延伸することが好ましい。

【0051】Tg-5℃未満の温度で延伸した場合、本発明の構成要件である熱収縮率を得にくいばかりでなく、得られたフィルムの透明性が悪化するため好ましくない。

【0052】又、Tg+15℃以上の温度で延伸した場合、得られたフィルムは高速装着時のフィルム腰が不十分であり、かつフィルムの厚みむらが著しく損なわれるため好ましくない。

【0053】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの厚みから、厚み分布=(最大厚み-最小厚み)/平均厚み×100(%)の式で算出されたフィルムの厚み分布が6%以下であることが好ましい。さらに好ましくは、5%以下である。

【0054】厚み分布が6%以下のフィルムは、例えば収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で、色の重ね合せが容易であるのに対し、6%を超えたフィルムは色の

重ね合せの点で好ましくない。

【0055】熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させるためには、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では、熱伝達係数が $0.0013 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下となるよう低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

【0056】また、延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、巾方向のフィルム温度差を小さくするためには、延伸工程の熱伝達係数は $0.0009 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $0.0011 \sim 0.0017 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の条件がよい。

【0057】予備加熱工程の熱伝達係数が $0.0013 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec}$ を超える場合、また、延伸工程での熱伝達係数が $0.0009 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満の場合、厚み分布が均一になりにくく、得られ*

$$\text{熱収縮率} = ((\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ}) \times 100 (\%)$$

(式1)

【0061】(2) 接着部(背貼り部)保持率
熱収縮性フィルムを、チューブ成形装置にかけ、フィルムの一方側の端部の片面に、1,3-ジオキソランを2mm幅で塗布し、直ちにフィルムを丸めて他方側の端部を重ね合わせて接着し、チューブ状体に加工した。これを切断して、図1(a)に示すような折り径87mm、長さ53mmのラベル1を作製した。図1(b)に示すように、該ラベル1を直径46mmの金属円柱2に被せて、200℃、2秒間の条件で熱収縮させ、接着部3の状態、強度を評価した(測定数=1000)。図1 ※

$$\text{接着部(背貼り部)保持率} = ((\text{測定数} - \text{不良個数}) / \text{測定数}) \times 100 (\%)$$

(式2)

図2(a)は、ラベル下部に、はがれが発生した状態を示す。

【0064】図2(b)は、ラベル上部に、はがれが発生した状態を示す。

【0065】(3) プレフォーム仕上がり不良率
上記(2)で評価した収縮後のラベルについて、接着部を含むラベル全体の収縮性、仕上り性を評価した(測定数=1000)。評価は目視で行い、基準は下記の通りとし、プレフォーム仕上がり不良率を以下の式により求めた。

【0066】プレフォーム仕上がり不良率 = (不良個数 / 測定数) × 100 (%)

シワ、飛び上がり、収縮不足の何れも未発生 : ○

シワ、飛び上がり、または収縮不足が発生 : × ★

$$\text{プレフォーム後収縮率} = ((\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ})$$

$$\times 100 (\%) \quad (\text{式3})$$

【0071】(5) Tg (ガラス転移点)

セイコー電子工業(株)製のDSC(型式:DSC220)を用いて、未延伸フィルム10mgを、-40℃から120℃まで、昇温速度20℃/分で昇温し、得られ

*たフィルムを多色印刷加工する際、多色の重ね合せで図柄のずれが起こり好ましくない。

【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

【0059】本発明のフィルムの評価方法は下記の通りである。

(1) 熱収縮率

10 フィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、所定温度±0.5℃の温水中において、無荷重状態で所定時間処理して熱収縮させた後、フィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記(式1)に従いそれぞれ熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。

【0060】

※(b)における寸法 L_1 は47mm、 L_2 は6mmであ

20 り、接着部3の幅寸法は5mmである。評価は目視で行い、基準は下記の通りとした。下記(式2)に従い、接着部(背貼り部)保持率を求めた。

【0062】収縮後に、接着部の上部3a、下部3b、または全体に、はがれが発生した場合、または収縮後に、接着部の上部3a、下部3bが手でかるくはがせた場合を不良とし、上記でない場合を良として、以下の式により接着部の保持率を求めた。

【0063】

★図2(c)は、飛び上がりが発生した状態を示す。

【0067】図2(d)は、シワが発生した状態を示す。

【0068】図2(e)は、収縮不足が発生した状態を示す。

【0069】(4) プレフォーム後収縮率

上記(2)で評価した収縮後のラベルについて、この収縮後のラベルを、接着部(背貼り部)を切り落とし、ラベルの主収縮方向100mm×主収縮方向と直交する方向40mmの寸法に裁断し、80±0.5℃の温水中において、無荷重状態で5秒間処理して熱収縮させた後、ラベルの主収縮方向と直交する方向の長さを測定し、下記(式3)に従いプレフォーム後収縮率を求めた。

【0070】

た吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点をTg(ガラス転移点)とした。

【0072】(6) フィルムヘーズ

50 日本電飾工業(株)製1001DPを用い、JIS K

7105に準じ測定した。

【0073】実施例に用いたポリエステルは以下の通りである。

【0074】ポリエステルA：ポリエチレンテレフタレート（極限粘度（IV）0.75dl/g）

ポリエステルB：テレフタル酸100モル%と、エチレングリコール70モル%、ネオペンチルグリコール30モル%とからなるポリエステル（IV 0.72dl/g）

ポリエステルC：ポリブチレンテレフタレート（IV 1.20dl/g）

ポリエステルD：ポリエステルC70重量%とε-カプロラクトン30重量%とからなるポリエステルエラストマー（還元粘度（η^{sp}/c）1.30dl/g）

【0075】（実施例1）ポリエステルA36重量%、ポリエステルB49重量%、およびポリエステルD15重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0076】該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に65℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0077】（実施例2）ポリエステルA36重量%、ポリエステルB49重量%、およびポリエステルD15重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0078】該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に70℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0079】（実施例3）ポリエステルA26重量%、ポリエステルB54重量%、およびポリエステルD20重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フ

ィルムを得た。

【0080】該未延伸フィルムを用い、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に65℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0081】（実施例4）ポリエステルA26重量%、ポリエステルB54重量%、およびポリエステルD20重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0082】該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に70℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0083】（比較例1）ポリエステルA26重量%、ポリエステルB50重量%及びポリエステルC24重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0084】該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に65℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0085】（比較例2）ポリエステルA7重量%、ポリエステルB68重量%及びポリエステルC25重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0086】該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に75℃で4.0倍延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0087】実施例1～4及び比較例1及び2で得られたフィルムの評価結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

	原料系					試験条件		背張り部 保持率(%)	プレフォーム仕上り 不良率(%)	プレフォーム仕上り 収縮率(%)	フィルム仕上り 収縮率(%)	
	ポリエステルA	ポリエステルB	ポリエステルC	ポリエステルD	延伸温度	延伸倍率						
						70℃	85℃					
実施例	1	38	49	0	15	65	4.0	30.0	88.0	0.5	20.0	8
	2	36	49	0	15	70	4.0	23.0	83.0	1.0	16.0	7
	3	26	54	0	20	65	4.0	35.0	87.0	0.6	22.0	5
	4	26	54	0	30	70	4.0	27.0	81.0	1.0	18.0	4
比較例	1	26	50	24	0	65	4.0	38.0	74.0	2.0	31.0	7
	2	7	66	25	0	75	4.0	21.0	68.0	5.0	33.0	5

ポリエステルA:TPA/EG=100/100(mol%)
 ポリエステルB:TPA/EG/NPG=100/70/30(mol%)
 ポリエステルC:TPA/BD=100/100(mol%)
 ポリエステルD:ポリエステルC/ε-カプロラクトン=70/30(wt%)の共重合ポリエステル

TPA:テレフタル酸
 EG:エチレングリコール
 NPG:ネオペンチルグリコール
 BD:ブタンジオール

【0089】表1から明らかなように、実施例1～4で得られたフィルムはいずれもそれぞれのフィルムから作成したラベルの接着部（背貼り部）の保持率が良く良好であった。また、実施例1～4で得られたフィルムは、プレフォーム後の温湯収縮率が主収縮方向において、処理温度80℃、処理時間5秒で15～30%であり、ラベルの収縮仕上がり性も良好であった。

【0090】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、特にキャップシール用ラベル収縮ラベル用として好適である。

【0091】一方、比較例1及び2で得られた熱収縮性フィルムは、このフィルムから作成したラベルの接着部（背貼り部）の保持率が劣っていた。また、比較例1および2で得られたフィルムは、プレフォーム後の温湯収

縮率が高く、ラベルの収縮仕上がり性が悪かった。このように比較例 1 及び 2 で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは品質が劣り、実用性が低いものであった。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、ラベル用、特にボトル容器などのキャップシール用のラベル用に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られる。

【0093】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、キャップシール用のラベルとして使用する場合、収縮による接着部（背貼り部）の保持率が高く、収縮によるシワ、収縮斑、歪み及び飛び上がりの発生が極めて少ない良好な仕上がり性が可能であり、キャップシール用のラベル用途として極めて有用である。

*

*【図面の簡単な説明】

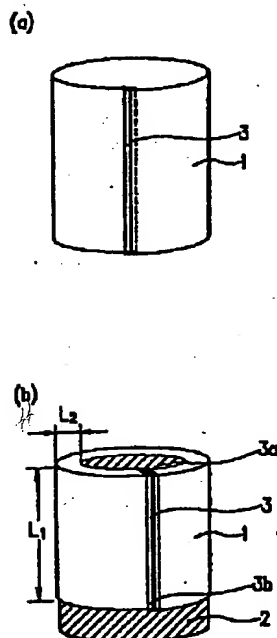
【図 1】図 1 は、熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これを切断して作成したラベル (a) および該ラベルを金属円柱に被せたもの (b) を示す斜視図。

【図 2】図 2 は、収縮後のラベルの状態（プレフォーム仕上がり性）を示す斜視図。

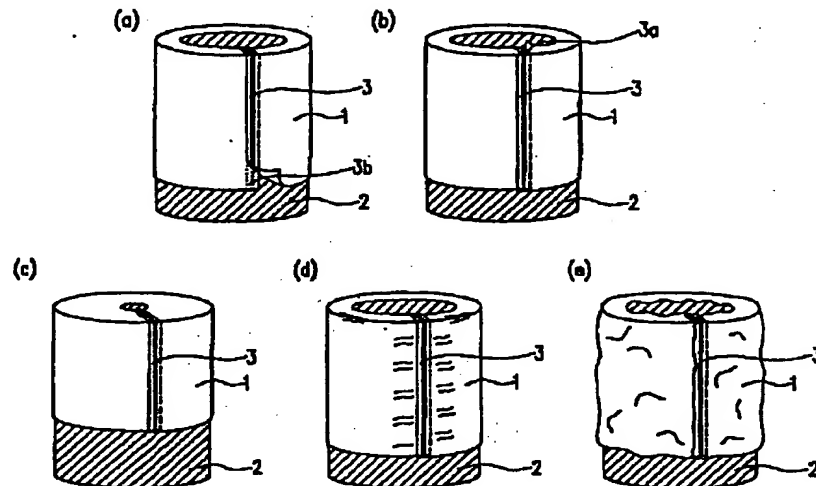
【符号の説明】

- 1 ラベル
- 2 金属円柱
- 3 接着部
- 3 a 接着部の上部
- 3 b 接着部の下部

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

B 29 L 7:00

C 08 L 67:02

識別記号

F I

キーワード (参考)

(72)発明者 御子 勉

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

Fターム(参考) 4F071 AA44 AA45 AA46 AA47 AA75
AA80 AB18 AB21 AB26 AB30
AC10 AE11 AF18 AF61Y
AH04 AH06 BB06 BB08 BB09
BC01 BC12
4F210 AA24 AE01 AG01 RA03 RC02
RG02 RG05 RG26 RG35